

VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON FORMGEDÄCHTNISEFFEKTEN AUF HAAREN

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur

5 Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von Kombinationen aus hydrophoben Wirkstoffen und Wirkstoffen, welche den Haaren einen Formgedächtniseffekt verleihen, insbesondere von Formgedächtnispolymeren oder von zu Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromeren.

10 Bei der Formgebung von Haaren wird im allgemeinen zwischen temporärer und dauerhafter, permanenter Haarverformung unterschieden. Eine temporäre Haarverformung erfolgt in der Regel unter Verwendung von Zusammensetzungen auf Basis von Lösungen oder

15 Dispersionen haarfestigender Polymere. Derartige Produkte verleihen den Haaren durch den Polymerzusatz mehr oder weniger Halt, Volumen, Elastizität, Sprungkraft und Glanz. Diese Stylingprodukte erleichtern z.B. als Gel die Formgebung und Erstellung der Frisur, verbessern als Haar-

20 spray den Stand einer erstellten Frisur und erhöhen als Festigerschaum das Volumen des Haares. Nachteilig ist, dass die gewünschten Effekte nur von relativ kurzer Dauer sind und durch äußere Einflüsse wie Kämmen, Wind, hohe Luftfeuchtigkeit oder Kontakt mit Wasser rasch wieder

25 verloren gehen. Eine permanente Haarverformung erfolgt in der Regel durch eine Dauerwellbehandlung. Hierbei werden Disulfidbindungen im Haar reduktiv gespalten, das Haar in die neue Form gebracht und durch oxidative Bildung neuer Disulfidbindungen fixiert. Nachteilig ist, dass durch die

30 erforderliche chemische Behandlung des Haares mit Reduktions- und Oxidationsmitteln eine Beeinträchtigung der Haarstruktur nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Verfahren zur Haarumformung ist, dass es nicht möglich ist, eine Umformung in relativ

einfacher Weise rückgängig zu machen, d.h. von einer Frisurenform ohne aufwändige Neuerstellung zu einer anderen zu gelangen.

- 5 Aus der JP 04-41416 sind Haarkosmetika bekannt, welche bestimmte lineare Polyurethane mit einer Glasübergangstemperatur T_g von 40-90°C enthalten. Das beschriebene Verfahren zur Haarbehandlung entspricht einer Behandlung mit einem typischen Thermoplasten. Nach Auftragen der Zusammensetzung wird oberhalb von T_g die
- 10 Frisurenform erstellt und durch Abkühlen unter T_g fixiert. Bei erneutem Erwärmen oberhalb T_g erweicht das Polymer und eine neue Frisur kann erstellt werden. Ein Verfahren für eine abrufbare, reversible Haarumformung wird nicht beschrieben.
- 15 Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, Zusammensetzungen mit einer verbesserten Wirksamkeit und Performance im Hinblick auf eine abrufbare Haarverformung mit hohem Wiederherstellungsgrad einer programmierten Frisurenform zur Verfügung zu stellen. Eine verbesserte Wirksamkeit oder
- 20 Performance kann z.B. eine verbesserte Haftung am Haar, eine verbesserte Dauerhaftigkeit der Wirkung, höhere Wiederherstellungsgrade einer programmierten Frisurenform etc. sein. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem es möglich ist, eine dauerhafte
- 25 Haarumformung ohne schädigenden Eingriff in die Haarstruktur zu erreichen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, temporäre Umformungen mehrfach in einfacher Weise rückgängig zu machen und mit hoher Genauigkeit zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten
- 30 Frisurenform zurückzukehren. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, in einfacher Weise und mit hoher Genauigkeit auf äußere Einflüsse zurückzuführende Deformationen einer Frisur rückgängig zu machen

3

und zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine Wirkstoffzusammensetzung auf das Haar aufgebracht wird, wobei die Wirkstoffzusammensetzung

(A) mindestens einen ersten Wirkstoff oder ersten

Wirkstoffkomplex enthält, die ausgewählt sind bzw. gebildet werden aus Stoffen, welche alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage sind, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung der im folgenden beschriebenen Behandlung den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt zu verleihen, und

(B) mindestens einen zweiten Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus hydrophoben Stoffen;

- vorher, gleichzeitig oder nach dem Aufbringen der Wirkstoffzusammensetzung das Haar in eine bestimmte Form (permanente Gedächtnisform) gebracht wird und

- anschließend die Gedächtnisform durch Induzierung einer chemischen oder physikalischen Veränderung der aufgetragenen Wirkstoffe fixiert wird;

wobei nach einer gewollten oder ungewollten Deformation der Gedächtnisform die ursprüngliche Gedächtnisform durch eine physikalische Stimulation im wesentlichen wiederherstellbar ist.

Hydrophobe Stoffe im Sinne der Erfindung sind Stoffe mit einer Wasserlöslichkeit von ≤ 5 Gew.%, vorzugsweise ≤ 2 Gew.% bei 20°C.

Das Gewichtsverhältnis von (A):(B) kann z.B. von 1:100 bis 1000:1, von 1:50 bis 200:1, von 1:10 bis 5:1, oder von 1:1 bis 2,5:1 betragen.

Eine Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Haarbehandlung unter Verwendung einer Wirkstoffzusammensetzung in der

mindestens zwei Stoffe enthalten sind, die einzeln keine oder nur schwache Formgedächtniseigenschaften aufweisen und die bei gemeinsamer Anwendung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren Haaren einen synergistisch gesteigerten Formgedächtnis-Effekt verleihen. Hierbei können die mindestens zwei Stoffe entweder den oben genannten ersten Wirkstoff und den oben genannten, hydrophoben zweiten Wirkstoff umfassen oder die mindestens zwei Stoffen bilden den oben genannten Wirkstoffkomplex.

10

Eine besondere Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- der erste Wirkstoff der auf das Haar aufgebrachtens Zusammensetzung ein vernetzbares Makromer ist, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, wobei das Makromer
 - a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
 - b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind,
 - vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
 - anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymers fixiert wird,
- wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} aufweist.

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt. Anschließend wird das Haar in die gewünschte

zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur
5 Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt.
- 10 Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, aus denen sich Materialien herstellen lassen mit der Eigenschaft, dass sich ihnen eine beliebige Form (permanente Form) aufprägen lässt, in die sie sich nach einer Deformation oder nach Aufprägen einer
15 zweiten Form (temporäre Form) spontan und ohne äußere Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus zurückverwandeln. Deformation und Rückverwandlung (recovery) sind dabei mehrfach möglich. Der Grad der Erreichung der ursprünglichen, permanenten Form ist bei einem
20 ersten Relaxationszyklus, bestehend aus Deformation und Rückverwandlung, in der Regel etwas geringer als bei nachfolgenden Zyklen, vermutlich wegen der Beseitigung von anfänglich noch vorhandenen Fehlstellen, Texturen etc.. Ein besonders hoher Rückverwandlungsgrad wird dann aber bei den nachfolgenden
25 Relaxationszyklen erreicht. Der Grad der Rückverwandlung beträgt beim ersten Relaxationszyklus vorzugsweise mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 40% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise mindestens 40%, besonders bevorzugt mindestens 50%. Er kann aber auch 75%, 90% oder mehr betragen. Der
30 Grad der Rückverwandlung kann gemessen werden wie bei üblichen curl retention Messungen durch einfache Längenmessung einer behandelten Haarlocke oder durch bekannte, geeignete Zug-Dehnungs-Experimente. Der Formgedächtnis-Effekt von Haaren ist die Eigenschaft, dass eine bestimmte Frisurenform (permanente

Gedächtnisform) nach einer Deformation spontan und ohne äußere Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus im wesentlichen wiederhergestellt werden kann, d.h. bei einem ersten Relaxationszyklus vorzugsweise zu
5 mindestens 30%, besonders bevorzugt zu mindestens 40% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise zu mindestens 40%, besonders bevorzugt zu mindestens 50% oder 75%.

10 Zu Formgedächtnispolymeren vernetzbare Makromere bzw. Prepolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere oder Oligomere, bei denen das Fixieren einer aufgeprägten permanenten Form dadurch erfolgt, dass einzelne Polymer- oder Oligomerstränge durch chemische Bindungen miteinander verknüpft werden. Die Vernetzung über chemische
15 Bindungen kann über ionische oder kovalente Bindungen erfolgen. Die Vernetzungsreaktion kann eine beliebige chemische Reaktion, z.B. eine Salzbildungsreaktion, eine Kondensationreaktion, eine Additionsreaktion, eine Substitutionsreaktion oder eine radikalisch oder photochemisch induzierte Reaktion sein. Die Vernetzungsreaktion kann mittels geeigneter Katalysatoren oder
20 Initiatoren oder katalysatorfrei erfolgen. Sie kann durch eine geeignete Energiequelle ausgelöst werden, z.B. durch elektromagnetische Strahlung, Ultraschall, Wärme oder mechanische Energie. Eine Kombination zweier oder mehrerer Startverfahren kann gegebenenfalls zur Erhöhung der Effizienz oder der Geschwindigkeit
25 der Vernetzungsreaktion eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß geeignete Formgedächtnispolymere weisen mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} auf. Hierbei kann es sich um eine Schmelztemperatur T_m oder um eine Glasüber-
30 gangstemperatur T_g handeln. Oberhalb von T_{trans} weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von T_{trans} . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T_{trans} ist vorzugsweise mindestens 20. Die Übergangstemperatur T_{trans} ist vorzugsweise größer als Raumtempe-

ratur (20°C), insbesondere mindestens 30°C, besonders bevorzugt mindestens 40°C und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanenten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt.

Frisur oder Frisurenform im Sinne der Erfindung ist breit zu verstehen und umfaßt beispielsweise auch den Grad der Wellung oder den Grad der Glattheit von Haaren. Eine programmierte Frisur im Sinne der Erfindung ist eine Ansammlung von Haaren, die durch vernetzte und in einer permanenten Form fixierte Formgedächtnispolymere eine bestimmte Form aufweisen. Wiederherstellung einer programmierten Frisur im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sich die programmierte Frisur nach einer Deformation wieder zu vorzugsweise mindestens 40%, besonders bevorzugt mindestens 50% oder 60% zurückbildet, bezogen auf die Form, die nach einem ersten Relaxationszyklus entsteht. Der Grad der Wiederherstellung kann beispielsweise durch Längenmessung einer Haarlocke oder einer Haarsträhne erfolgen.

Geeignete, zu Formgedächtnispolymeren chemisch vernetzbare Makromere oder Prepolymere sind Makromonomere, die polymerisiert oder durch einzelne chemische Bindungen vernetzt werden können. Die chemisch vernetzten Polymere werden in der WO 99/42147 auch als Thermosetpolymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147 beschriebenen Makromere und Thermosetpolymere sind erfindungsgemäß geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Weiche, thermoplastische Segmente (Schaltsegmente) mit einer Übergangstemperatur T_{trans} sind durch chemische, vorzugsweise kovalente Bindungen vernetzt. Es werden also Schaltsegmente und Netzpunkte benötigt, wobei die Netzpunkte die permanente Form fixieren und die Schaltsegmente die temporäre Form. Der Formgedächtniseffekt beruht auf der Änderung der Elastizität bei über- oder unterschreiten der T_{trans} . Das

Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T_{trans} ist vorzugsweise mindestens 20. Je größer dieses Verhältnis, umso ausgeprägter ist der Formgedächtniseffekt. Es lassen sich vier Typen von Thermosetpolymeren mit

5 Formgedächtniseigenschaften unterscheiden: Netzwerkpolymere, durchdringende Netzwerke, semi-durchdringende Netzwerke und gemischt durchdringende Netzwerke. Netzwerkpolymere können gebildet werden durch kovalente Verknüpfung von Macromonomeren, d.h. von Oligomeren oder Polymeren mit

10 verknüpfbaren, reaktiven Endgruppen, vorzugsweise ethylenisch ungesättigten, radikalisch oder photochemisch reaktiven Endgruppen. Die Vernetzungsreaktion kann z.B. durch licht- oder wärmesensitive Initiatoren, durch Red-Ox-Systeme oder deren Kombinationen oder initiatorfrei, z.B.

15 durch UV-Licht, Wärme oder mechanischen Energieeintrag gestartet werden. Durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, die jede für sich aber nicht untereinander vernetzt sind. Gemischt durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten,

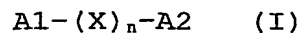
20 wobei eine Komponente durch chemische Bindungen und eine andere Komponente durch physikalische Wechselwirkungen vernetzt ist. Semi-durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, von denen eine chemisch vernetzbar und die andere nicht vernetzbar ist und beide

25 Komponenten nicht durch physikalische Methoden getrennt werden können.

Grundsätzlich geeignet sind alle synthetischen oder natürlichen Oligomere und Polymere mit reaktiven End- oder Seitengruppen,

30 welche dem vernetzten Formgedächtnispolymer eine geeignete Übergangstemperatur T_{trans} und geeignete Elastizitätsmodule ober- und unterhalb von T_{trans} verleihen und wobei die End- oder Seitengruppen entweder bereits bei der Herstellung oder anschließend durch eine Derivatisierung in einer reaktiven Form

vorliegen, die eine Vernetzungsreaktion mit den o.g. Methoden zulassen. Geeignete Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel



- 5 wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und $-(X)_n-$ für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht. A1 und A2 sind bevorzugt Acrylat- oder Methacrylatgruppen. Das Segment $(X)_n$ steht vorzugsweise für Polyester-, Oligoester-,
10 Polyalkylenglykol-, Oligoalkylenglykol-, Polyalkylencarbonat- und Oligoalkylencarbonatsegmente, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind. Geeignete Makromonomere zur Bildung von Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften sind Oligo-
15 oder Poly(ϵ -caprolactone), Oligo- oder Polylactide, Oligo- oder Polyalkylenglykole, z.B. Polyethylen- oder Polypropylenglykol oder deren Blockcopolymere, wobei die genannten Polymere oder Oligomere end- oder seitenständig mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen, beispielsweise
20 Acrylaten oder Methacrylaten substituiert sind.

- Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke
25 handeln. Geeignete natürliche Polymersegmente sind Proteine wie Zein, modifiziertes Zein, Casein, Gelatin, Gluten, Serum albumin oder Collagen, sowie Polysaccharide wie Alginat, Cellulosen, Dextran, Pullulan oder Polyhyaluronsäure sowie Chitin, Poly(3-hydroxyalkanoat), insbesondere Poly(β -hydroxybutyrat), Poly(3-hydroxyoctanoat) oder Poly(3-hydroxyfettsäuren). Geeignet sind
30 auch Derivate natürlicher Polymersegmente, z.B. alkylierte, hydroxyalkylierte, hydroxylierte oder oxidierte Modifikationen. Synthetisch modifizierte natürliche Polymere sind z.B. Cellulose-derivate wie Alkylcellulosen, Hydroxyalkylcellulosen, Cellu-

loseether, Celluloseester, Nitrocellulosen, Chitosan oder Chitosanderivate, die z.B. durch N- oder/und O-Alkyl- oder Hydroxyalkylsubstitution erhalten werden. Beispiele sind Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatphthalat, Carboxymethylcellulose, Cellulose-triacetat oder Cellulosesulfate Natriumsalz. Diese werden nachfolgend zusammenfassend als "Cellulosen" bezeichnet.

10

Geeignete synthetische Polymerblöcke sind Polyphosphazene, Poly(vinyl alcohole), Polyamide, Polyesteramide, Polyaminosäuren, Polyanhydride, Polycarbonate, Poly(lactid-co-glycolide), Polyacrylate, Polyalkylene, Polyacrylamide, Polyalkylenglycole, Polyalkylenoxide, Polyalkylenterephthalate, Polyorthoester, Polyvinylether, Polyvinylester, Polyvinylhalogenide, Polyvinylpyrrolidon, Polyester, Polylactide, Polyglycolide, Polysiloxane, Polyurethane sowie deren Copolymere. Beispiele geeigneter Polyacrylate sind Poly(methylmethacrylat), Poly(ethylmethacrylat), Poly(butylmethacrylat), Poly(isobutylmethacrylat), Poly(hexylmethacrylat), Poly(isodecylmethacrylat), Poly(laurylmethacrylat), Poly(phenylmethacrylat), Poly(methylacrylat), Poly(isopropylacrylat), Poly(isobutylacrylat) oder Poly(octadecylacrylat). Geeignete synthetische, leicht biologisch abbaubare Polymersegmente sind Polyhydroxysäuren wie Polylactide, Polyglycolide und deren Copolymere, Poly(ethylenterephthalat); Poly(hydroxybutansäure); Poly(hydroxyvaleriansäure); Poly[lactid-co-(ϵ -caprolacton)]; Poly[glycolid-co-(ϵ -caprolacton)]; Polycarbonate, Poly(aminosäuren); Poly(hydroxyalkanoate); Polyanhydride; Polyorthoester sowie deren Mischungen und Copolymere. Beispiele schlechter biologisch abbaubarer Polymersegmente sind Poly(methacrylsäure), Poly(acrylsäure), Polyamide, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol,

30

Polyvinylchlorid, Polyvinylphenol sowie deren Mischungen und Copolymere.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung eine Mischung aus (A1) Makromeren die mit mindestens zwei reaktiven, vernetzbaren Gruppen substituiert sind und (A2) Makromeren, die mit nur einer reaktiven Gruppe substituiert sind. Geeignete zusätzliche Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel



wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A3 für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und $-(X')_n-$ für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht. A3 ist vorzugsweise eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe. Das Segment $(X')_n$ steht vorzugsweise für Polyalkylenglykole, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind und die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweisen.

15 Besonders bevorzugt sind Mischungen aus (A1) endständig an beiden Enden mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten Polyalkylenglykolen oder Polycaprolactonen und (A2) endständig an einem Ende mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten Polyalkylenglykol-monoalkylethern, wobei die

25 Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen und die Alkylgruppen vorzugsweise C1- bis C30-Alkylgruppen sind. Als Komponente (A1), die auch allein einsetzbar ist, sind bevorzugt: Poly(ϵ -caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-

30 dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)dimethacrylat, Poly(propylenglykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat, Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat, Hexamethylencarbonat-dimethacrylat. Als Komponente (B) sind

z.B. geeignet: Poly(ethylenglykol)monoacrylat,
Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.

Eine weitere besondere Ausführungsform betrifft ein Verfahren
5 zur Haarbehandlung, wobei

- der erste Wirkstoff der auf das Haar aufgebracht
Zusammensetzung ein Formgedächtnispolymer ist, welches
mindestens zwei Übergangstemperaturen T_{trans} und T'_{trans}
aufweist und

10 a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung
vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Über-
gangstemperatur T'_{trans} , die oberhalb Raumtemperatur,
vorzugsweise mehr als 10°C oberhalb Raumtemperatur
liegt, und

15 b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten
Übergangstemperatur T_{trans} , welche unterhalb von T'_{trans} ,
vorzugsweise um mindestens 10°C unterhalb von T'_{trans}
liegt, aufweist,

- vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine
20 bestimmte (permanente) Form gebracht wird und

- anschließend die Form durch physikalische Vernetzung
der Formgedächtnispolymere fixiert wird.

Die Formgebung der Haare erfolgt zweckmäßigerweise unter
Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens T'_{trans} und die
25 Haarform wird durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb
 T'_{trans} fixiert. Raumtemperatur bedeutet in der Regel Umge-
bungstemperatur, vorzugsweise mindestens 20°C, bei wärmerem
Klima vorzugsweise mindestens 25°C. Das Aufbringen der
Zusammensetzung auf das Haar kann auf verschiedene Weisen
30 erfolgen, z.B. direkt durch Versprühen oder indirekt durch
Aufbringen zunächst auf die Hand oder auf ein geeignetes
Hilfsmittel wie z.B. Kamm, Bürste etc. und anschließend
Verteilen im bzw. auf dem Haar. Die Konsistenz der
Zusammensetzung kann beispielsweise diejenige sein einer

Lösung, Dispersion, Lotion, verdickten Lotion, Gel, Schaum, einer halbfesten Masse, cremeartig oder wachsartig.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur
5 Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur zwischen T'_{trans} und T_{trans} erwärmt. Anschließend wird das Haar in die gewünschte
10 zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte
15 Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt wird. Die permanente Form bildet sich dabei spontan und selbsttätig zurück. Unter
20 Kaltverformung einer Frisur ist eine Frisurenänderung bei Umgebungstemperatur, ohne Zuführung von zusätzlicher Wärme durch einen Haartrockner oder ähnliche Geräte zu verstehen. Die Verformung kann dabei mechanisch verursacht sein, z.B. durch bloßes Aushängen der Locken unter
25 Schwerkrafteinwirkung, durch Kämmen oder Bürsten der Haare, durch Wind oder Feuchtigkeit, durch mechanische Einflüsse während des Schlafens oder Liegens etc..

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Umpro-
30 grammierung einer zuvor nach dem oben genannten Verfahren programmierten permanenten Frisurenform in eine andere, neue permanente Form. Hierzu wird die ursprüngliche Frisur auf eine Temperatur oberhalb T'_{trans} erwärmt und das Haar in

eine neue Form gebracht. Anschließend wird die neue Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} fixiert.

Physikalisch vernetzbare Formgedächtnispolymere im Sinne der
5 Erfindung sind Polymere, bei denen das Fixieren der aufgeprägten permanenten Form durch Vernetzung aufgrund von physikalischen Wechselwirkungen erfolgt. Eine Vernetzung durch physikalische Wechselwirkungen kann dadurch erfolgen, dass sich bestimmte Segmente der Polymerketten zu kristallinen Bereichen
10 zusammenlagern. Bei den physikalischen Wechselwirkungen kann es sich um charge transfer Komplexe, um Wasserstoffbrückenbindungen, um dipolare oder hydrophobe Wechselwirkungen, um van der Waals-Wechselwirkungen oder um ionische Wechselwirkungen von Polyelektrolytsegmenten handeln. Die Wechselwirkungen können
15 zwischen verschiedenen Segmenten innerhalb eines Polymerstranges (intramolekular) und/oder zwischen verschiedenen Polymersträngen (intermolekular) erfolgen. Die Ausbildung der Wechselwirkungen kann beispielsweise durch Abkühlen (insbesondere im Falle von Kristallisationen) und/oder durch Trocknen, d.h. durch Entfernen
20 von Lösungsmitteln ausgelöst werden.

Erfindungsgemäß geeignete physikalisch vernetzbare Formgedächtnispolymere weisen mindestens zwei Übergangstemperaturen T_{trans} und T'_{trans} auf. Bei beiden Übergangstemperaturen kann
25 es sich z.B. um Schmelztemperaturen T_m oder um Glasübergangstemperaturen T_g handeln. Oberhalb von T_{trans} weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von T_{trans} . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T_{trans} ist vorzugsweise mindestens
30 10, besonders bevorzugt mindestens 20. Die untere Übergangstemperatur T_{trans} ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur (20°C), insbesondere mindestens 30°C , besonders bevorzugt mindestens 35°C oder mindestens 40°C und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die

spontane Rückbildung der permanenten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt. T_{trans} liegt vorzugsweise soweit oberhalb von gewöhnlich zu erwartenden Umgebungstemperaturen, dass bei

5 Umgebungstemperatur keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der temporären Frisurenform auftritt. Geeignete Bereiche für T_{trans} sind z.B. von 25 bis 100°C, von 30 bis 75°C, von 35 bis 70°C oder von 40 bis 60°C. Die obere Übergangstemperatur T'_{trans} liegt über T_{trans} und

10 ist diejenige Temperatur, oberhalb der die Aufprägung der permanenten Form oder die Umprägung einer permanenten Form in eine neue permanente Form erfolgt und durch deren Unterschreiten die permanente Form fixiert wird. T'_{trans} liegt vorzugsweise soweit oberhalb von T_{trans} , dass bei

15 Erwärmung der Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} zur Wiederherstellung der permanenten Frisurenform oder zur Neuerstellung einer temporären Frisurenform unter Beibehaltung der permanenten Frisurenform keine

20 signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der permanenten Frisurenform auftritt. Vorzugsweise liegt T'_{trans} mindestens 10°C, besonders bevorzugt mindestens 20°C oder mindestens 30°C oberhalb T_{trans} . Die Differenz zwischen T'_{trans} und T_{trans} kann beispielsweise von 10 bis 80°C, von 20 bis 70°C oder von 30

25 bis 60°C betragen. Geeignete Bereiche für T'_{trans} sind z.B. von 40 bis 150°C, von 50 bis 100°C oder von 70 bis 95°C.

Geeignete physikalisch vernetzte Formgedächtnispolymere sind Polymere, welche aus mindestens einem harten Segment und mindestens

30 einem weichen Segment bestehen. Das harte Segment weist physikalische Vernetzungen auf und hat eine Übergangstemperatur T'_{trans} , die oberhalb Raumtemperatur, vorzugsweise mehr als 10°C oberhalb 20°C liegt. Das weiche Segment hat eine Übergangstemperatur T_{trans} , welche unterhalb von T'_{trans} ,

vorzugsweise um mindestens 10°C unterhalb von T'_{trans} liegt. Die Polymersegmente sind vorzugsweise Oligomere, insbesondere lineare Kettenmoleküle mit einem Molekulargewicht von beispielsweise 400 bis 30000, vorzugsweise 1000 bis 20000 oder 1500 bis 15000. Es kann sich um lineare Di-, Tri-, Tetra- oder Multiblockcopolymere, um verzweigte, dendritische oder gepfropfte Copolymere handeln. Vorzugsweise handelt es sich nicht um lineare Polyetherurethane, die Bis(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon enthalten. Das Molekulargewicht der Polymere kann beispielsweise von 30000 bis 1000000, vorzugsweise von 50000 bis 700000 oder von 70000 bis 400000 betragen. Geeignete physikalisch vernetzte Formgedächtnispolymere sind in der WO 99/42147 beschrieben und werden dort als thermoplastische Polymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147 beschriebenen thermoplastischen Polymere sowie die dort beschriebenen Herstellungsmethoden sind erfindungsgemäß geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Sie weisen einen Kristallinitätsgrad von vorzugsweise 3 bis 80%, besonders bevorzugt von 3 bis 60% auf. Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T_{trans} ist vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 20. Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke handeln. Geeignete natürliche oder synthetische Polymersegmente sind die gleichen wie die oben für die vernetzbaren Makromere genannten.

Geeignete Formgedächtnispolymere sind insbesondere Multiblock-Copolymere, welche mindestens eine erste Art von Blöcken und mindestens eine davon verschiedene zweite Art von Blöcken aufweisen, wobei die Blöcke bewirken, dass das Multiblock-Copolymer zwei verschiedene Übergangstemperaturen aufweist. Geeignete Multiblock-Copolymere sind insbesondere solche, die

hergestellt sind aus mindestens zwei verschiedenen Macrodiolen und mindestens einem Diisocyanat. Macrodirole sind Oligomere oder Polymere mit mindestens zwei freien Hydroxygruppen. Oligomere bestehen in der Regel aus mindestens zwei, vorzugsweise mindestens
5 drei, insbesondere 4 bis 20, 5 bis 15 oder 6 bis 10 Monomeren. Die Macrodirole können die allgemeine Formel HO-A-OH aufweisen, wobei A eine divalente, oligomere oder polymere Gruppe bedeutet, vorzugsweise Polyester oder Oligoester. Das Diisocyanat kann die allgemeine Formel OCN-B-NCO aufweisen, wobei B für eine divalente
10 organische Gruppe steht, vorzugsweise für eine Alkylen- oder Arylengruppe, die mit weiteren Substituenten substituiert sein kann. Die Alkylengruppe kann linear, verzweigt oder cyclisch sein und hat vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome, besonders bevorzugt 2 bis 20 oder 5 bis 15 C-Atome.

15

Besonders bevorzugte Formgedächtnispolymere sind die in der WO 99/42147 beschriebenen Copolyesterurethane, insbesondere den Reaktionsprodukten aus (a) zwei verschiedenen Macrodiolen, ausgewählt aus α,ω -Dihydroxy-polyestern, α,ω -Dihydroxy-
20 oligoestern, α,ω -Dihydroxy-polylactonen und α,ω -Dihydroxy-oligolactonen und (b) mindestens einem Diisocyanat, bevorzugt Trimethylhexan-1,6-diisocyanat. Besonders bevorzugt sind Makrodirole aus Poly(para-dioxanon) (PDX), Poly(pentadecalacton) (PDL), Poly(ϵ -caprolacton) (PCL), Poly(L-lactid-co-glycolid)
25 (PLGA). Die Molmassen der Makrodirole liegen bevorzugt im Bereich von 400 bis 30000, vorzugsweise 1000 bis 20000 oder 1500 bis 15000. Die Molmassen der resultierenden Multiblock-Copolymeren betragen bevorzugt M_w = von 30000 bis 1000000, besonders bevorzugt von 50000 bis 700000 oder von 70000 bis
30 400000 g/mol, bestimmbar durch GPC. Die Polydispersitäten liegen vorzugsweise im Bereich von 1,7 - 2,0.

Hydrophobe Wirkstoffe

Geeignete hydrophobe Wirkstoffe sind z.B. Öle, Fette, Wachse, Fettalkohole, Fettsäuren, hydrophobe Polymere, hydrophobe Tenside, hydrophobe Silikonverbindungen etc. Geeignete hydrophobe Tensiden sind insbesondere solche mit HLB-Werten ≤ 7 , z.B. ethoxylierte C8-
5 bis C30-, vorzugsweise C10-C20-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von vorzugsweise 1, 2 oder 3, z.B. Cetareth-2, Cetareth-3, Ceteth-1, Ceteth-2, Ceteth-3, Laureth-1, Laureth-2, Laureth-3, Myreth-2, Myreth-3, Oleth-2, Oleth-3, Steareth-2, Steareth-3. Geeignete Öle sind z.B. solche mit einem Schmelzpunkt
10 von unterhalb 25°C und einen Siedepunkt von vorzugsweise über 250°C, insbesondere über 300°C. In Frage kommen pflanzliche oder tierische Öle, Mineralöle (Paraffinum liquidum), ölförmige Fettsäureester oder Fettalkoholester. Geeignet sind weiterhin Kohlenwasserstofföle, z.B. Paraffin- oder Isoparaffinöle, Squalan,
15 Öle aus Fettsäuren und Polyolen, insbesondere Triglyceride. Geeignete pflanzliche Öle sind z.B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Rizinusöl, Lanolinöl, Jojobaöl, Maisöl, Sojaöl. Geeignete Wachse sind z.B. tierische, pflanzliche, mineralische und synthetische Wachse, mikrokristalline Wachse, makrokristalline Wachse, feste
20 Paraffine, Ozokerit, Montanwachs, Fischer-Tropsch-Wachse, Polyolefinwachse z.B. Polybuten, Bienenwachs, Wollwachs und dessen Derivate wie z.B. Wollwachsalkohole, Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, gehärtete Fette, Fettsäureester und Fettsäureglyceride mit einem Erstarrungspunkt von jeweils oberhalb
25 40°C, Wachsalkohole, Wachssäuren und Polyethylenwachse etc. Die Wachse oder wachsartigen Stoffe haben einen Erstarrungspunkt oberhalb 40°C, vorzugsweise oberhalb 55 °C. Geeignete hydrophobe weichwachsartige Stoffe sind z.B. Vaseline oder halbfeste Paraffine, z.B. Petrolatum (halbfeste Mischung von aus
30 Petroleum gewonnenen Kohlenwasserstoffen). Die Erstarrungspunkte liegen in der Regel im Bereich von ca. 25°C bis 40°C.

Hydrophobe Polymere sind vorzugsweise ausgewählt aus Polymeren, welche mindestens eine Monomerart enthalten, die ausgewählt ist aus Acrylsäurealkylestern und Methacrylsäurealkylestern, wobei die Alkylgruppen mindestens 6 C-Atome, vorzugsweise 8 bis 30 C-Atome aufweisen.

Hydrophobe Silikonverbindungen sind vorzugsweise ausgewählt aus Silikonölen, Silikonwachsen, Dimethylpolysiloxanen und Dimethylsiloxan/Alkylmethylsiloxan Copolymeren, wobei die Alkylgruppen mindestens 6 C-Atome, vorzugsweise 8 bis 30 C-Atome aufweisen. Geeignete Silikonverbindungen sind z.B. Silikonwachse, Polydimethylsiloxan (Dimethicon), phenylierte Silikone, Polyphenylmethylsiloxane, Phenyltrimethicone, Methylpolysiloxane mit Alkylseitenketten, wobei die Alkylgruppen 2 bis 30, vorzugsweise mindestens 8 C-Atome, besonders bevorzugt 10 bis 20 C-Atome aufweisen (z.B. Stearyl Dimethicone), α -Hydro- ω -hydroxypolyoxydimethylsilylen (Dimethiconol), cyclisches Dimethylpolysiloxan (Cyclomethicon), Trimethyl(octadecyloxy)silan (Stearoxytrimethylsilan), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymer (Dimethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Hydroxyendgruppen (Amodimethicon), Monomethylpolysiloxan mit Laurylseitenketten und Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropylenendketten, (Laurylmethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymeracetat (Dimethiconcopolyol Acetat), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Trimethylsilylendgruppen (Trimethylsilylamodimethicon). Bevorzugte Silikonpolymere sind Dimethicone, Cyclomethicone und Dimethiconole. Auch Mischungen von Silikonpolymeren sind geeignet wie z.B. eine Mischung aus Dimethicon und Dimethiconol. Die vorstehend in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der INCI Nomenklatur (International Cosmetic Ingredients), wie sie zur Kennzeichnung kosmetischer Wirk- und Hilfsstoffe bestimmt sind.

Besonders bevorzugte hydrophobe Stoffe sind Dimersäuren und deren Derivate. Dimersäuren sind dimerisierte Fettsäuren, insbesondere die Dimere von einfach ungesättigten C8- bis C30-Fettsäuren, z.B. Ölsäure oder Tallölsäure (TOFA). Derivate sind z.B. Dimerdiol, Dimerdiololigoether und Oligoesterdiol. Dimerdiol ist die Bezeichnung für α,ω -C36-Diole, die durch Dimerisierung von Oleylalkohol oder durch Hydrierung von Dimerfettsäuren oder deren Estern hergestellt werden können. Oligoesterdiole können durch säurekatalysierte Dehydratisierung aus Dimerdiol hergestellt werden. Oligoesterdiole sind die Dihydroxyester aus Dicarbonsäuren und Diolen auf Fettbasis. Das Molekulargewicht der Dimerdiololigoether und der Oligoesterdiole beträgt vorzugsweise ca. 1000 bis 10000, besonders bevorzugt ca. 2000 bis ca. 5000. Bevorzugte Oligomere sind insbesondere Dimere, Trimere und Tetramere. Bevorzugte, kommerziell erhältliche Diole sind Dimerdiole (Sovermol® 908, Cognis, Molekulargewicht ca. 550 g/mol) und Dimerdiololigoether (Sovermol® 909, Molekulargewicht ca. 1000 g/mol und Sovermol® 910, Molekulargewicht ca. 2000 g/mol).

Bei den hydrophoben Inhaltsstoffen kann es sich um schwerflüchtige oder um leichtflüchtige Stoffe handeln, wobei schwerflüchtige, auf dem Haar verbleibende Stoffe bevorzugt sind, insbesondere solche mit einer Verdunstungszahl von vorzugsweise größer als 20, besonders bevorzugt größer als 100. Die Verdunstungszahl ist definiert als der Quotient aus der Verdunstungszeit der zu prüfenden Flüssigkeit und der Verdunstungszeit von Diethylether als Vergleichsflüssigkeit. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel sowohl mindestens einen schwerflüchtigen hydrophoben Stoff als auch mindestens einen leichtflüchtigen hydrophoben Stoff mit einer Verdunstungszahl kleiner 20.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen für die Haarbehandlung enthalten den ersten, einen Formgedächtniseffekt von Haaren allein

oder in Kombination mit einem weiteren Stoff bewirkenden Wirkstoff in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.% in einem geeigneten Medium.

Bevorzugte Einsatzmengen für die hydrophoben Wirkstoffe sind von 5 0,01 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%. Die Zusammensetzung kann u.a. als Lösung, Dispersion, Emulsion, Suspension oder Latex vorliegen. Das flüssige, gelförmige, halbfeste oder feste Medium ist dabei im wesentlichen kosmetisch akzeptabel und physiologisch unbedenklich.

10

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt im allgemeinen als Lösung oder Dispersion in einem geeigneten Lösungs- bzw. Dispergiermittel vor. Besonders bevorzugt sind Wasser, organische Lösungsmittel und Gemische von Wasser und

15

mindestens einem organischen Lösungsmittel. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind z.B. Alkohole und Aceton. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische lineare oder verzweigte C1- bis C4-Alkohole oder ein Gemisch von Wasser mit einem dieser Alkohole. Es können jedoch auch andere

20

organische Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan, cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan, organische lineare oder cyclische Ether, z.B.

25

Tetrahydrofuran (THF) oder flüssige organische Ester, z.B. Ethylacetat zu nennen sind. Weiterhin sind auch Lösungsmittel auf Silikonbasis geeignet, insbesondere Silikonöle auf Basis linearer oder cyclischer Polydimethylsiloxane (Dimethicone oder Cyclomethicone).

30

wobei flüchtige Silikone bevorzugt sind mit Siedepunkten kleiner als 200°C. Weitere Lösungsmittel sind Aceton, Tetrahydrofuran, Chloroform etc. Die Lösungsmittel liegen bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 99 Gew.%, besonders

bevorzugt in einer Menge von 10 bis 97 Gew.%, von 20 bis 95 Gew.% oder von 40 bis 90 Gew.% vor.

- Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines haarpflegenden, haarfestigenden und/oder haarfärbenden Wirkstoffes enthalten. Haarfestigende Wirkstoffe sind insbesondere die bekannten, herkömmlichen filmbildenden und haarfestigenden Polymeren. Das filmbildende und haarfestigende Polymer kann synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und nichtionischen, kationischen, anionischen oder amphoteren Charakter haben. Ein derartiger Polymerzusatz, der in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.% enthalten sein kann, kann auch aus einem Gemisch von mehreren Polymerern bestehen und durch den Zusatz von weiteren Polymeren mit verdickender Wirkung in seinen haarfestigenden Eigenschaften modifiziert werden. Unter filmbildenden, haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei Anwendung in 0,01 bis 5%-iger wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.
- Als geeignete synthetische, nichtionische, filmbildende, haarfestigende Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, oder Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol eingesetzt werden. Unter den geeigneten synthetischen, filmbildenden anionischen Polymeren sind zu nennen

- Crotonsäure/Vinylacetat Copolymere und Terpolymere aus Acrylsäure, Ethylacrylat und N-t-Butylacrylamid. Natürliche filmbildende Polymere oder daraus durch chemische Umwandlung hergestellte Polymere können in dem
- 5 erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel ebenfalls eingesetzt werden, z.B. chinesisches Balsamharz, Cellulosederivate wie Hydroxypropylcellulose mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, oder Schellack in neutralisierter oder unneutralisierter Form.
- 10 Auch amphotere Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. Copolymere aus Octylacrylamid, t-Butylaminoethylmethacrylat sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern.
- 15 Die Konsistenz des erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittels kann durch den Zusatz von Verdickern erhöht werden. Hierfür sind beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol
- 20 geeignet. Auch Copolymere aus Acrylsäure und Acrylamid (Natriumsalz) mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol, Sclerotium Gum und Copolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind geeignet.
- 25 Ein erfindungsgemäßes kosmetisches Mittel kann in verschiedenen Applikationsformen Anwendung finden, wie beispielsweise in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Non-Aerosolsprays, eines
- 30 Aerosolschaums, eines Non-Aerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Aerosolsprays vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gew.%,

- bevorzugt 25 bis 75 Gew.% eines Treibmittels und wird in einem Druckbehälter mit Sprühkopf abgefüllt. Als Treibmittel sind niedere Alkane, wie z.B. n-Butan, Isobutan und Propan, oder auch deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treibmittel, wie N₂, N₂O und CO₂ sowie Gemische der vorstehend genannten Treibmittel geeignet.
- 10 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines versprühbaren Non-Aerosol Haarsprays vorliegt, so wird es mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer
- 15 Zusammensetzung ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische
- 20 Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.
- Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines
- 25 Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz. Das Mittel wird mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und ohne Ausspülen im Haar belassen. Ein erfindungsgemäßes Produkt weist
- 30 als zusätzliche Komponente eine Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung auf. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann

beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein Aerosolschaumkopf verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haargels vorliegt, so enthält es zusätzlich mindestens eine gelbildende Substanz in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.%. Die Viskosität des Gels beträgt vorzugsweise von 100 bis 50.000 mm²/s, besonders bevorzugt von 1.000 bis 15.000 mm²/s bei 25°C, gemessen als dynamische Viskositätsmessung mit einem Bohlin Rheometer CS, Messkörper C25 bei einer Schergeschwindigkeit von 50 s⁻¹.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarwachses vorliegt, so enthält es wasserunlösliche Fett- oder Wachsstoffe oder Stoffe in einer Menge, die der Zusammensetzung eine wachsähnliche Konsistenz verleihen, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.%. Geeignete wasserunlösliche Stoffe sind beispielsweise Emulgatoren mit einem HLB-Wert unterhalb von 7, Silikonöle, Silikonwachse, Wachse (z.B. Wachsalkohole, Wachssäuren, Wachsester, sowie insbesondere natürliche Wachse wie Bienenwachs, Carnaubawachs, etc.), Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester oder hochmolekulare Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 g/mol.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarlotion vorliegt, so liegt es als im wesentlichen nicht-viskose oder gering viskose, fließfähige Lösung, Dispersion oder Emulsion mit einem Gehalt an mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 95 Gew.% eines kosmetisch verträglichen Alkohols vor. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen C1- bis C4-Alkohole wie z.B. Ethanol und Isopropanol verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarcreme vorliegt, so liegt es vorzugsweise als Emulsion vor und enthält entweder zusätzlich viskositätsgebende Inhaltsstoffe in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% oder die erforderliche Viskosität und cremige Konsistenz wird durch Micellbildung mit Hilfe von geeigneten Emulgatoren, Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen etc. in üblicher Weise aufgebaut.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel in der Lage, gleizeitig sowohl die Aufprägung einer abrufbaren Frisur als auch eine Haarfärbung zu ermöglichen. Das Mittel ist dann als färbendes Haarbehandlungsmittel wie z.B. als Farbfestiger, Färbecreme, Färbeschaum etc. formuliert. Es enthält dann mindestens einen färbenden Stoff. Hierbei kann es sich um organische Farbstoffe, insbesondere um sogenannte direktziehende Farbstoffe oder auch um anorganische Pigmente handeln. Die Gesamtmenge an Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,01 bis 7 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gew.%. Für das erfindungsgemäße Mittel geeignete direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe, aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe.

Geeignete haarfärbende Pigmente sind im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Farbmittel und können anorganisch oder organisch sein. Auch anorganisch-organische Mischpigmente sind möglich. Bei den Pigmenten handelt es sich vorzugsweise nicht um Nanopigmente. Die bevorzugte Teilchengröße beträgt 1 bis 200 μm , insbesondere 3 bis 150 μm , besonders bevorzugt 10 bis 100 μm . Bevorzugt sind anorganische Pigmente.

Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen haarpflegenden Stoff in einer Menge von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%.
Bevorzugte haarpflegende Stoffe sind kationaktive Wirkstoffe.

- 5 Kationaktive Stoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie entweder mindestens eine permanent kationische Gruppe im Molekül tragen, z.B. eine Iminiumgruppe oder eine Ammoniumgruppe, insbesondere eine quartäre Ammoniumgruppe oder dass sie mindestens eine Gruppe tragen, die kationisierbar ist, z.B. eine primäre, sekundäre oder
10 tertiäre Amingruppe, welche durch Protonierung kationisierbar ist, wobei quaternäre Ammoniumgruppen bevorzugt sind. Der kationaktive Wirkstoff ist eine Substanz, die auf Grund der kationischen oder kationisierbaren Gruppe eine Substantivität zu menschlichem Haar aufweist. Geeignete kationaktive Stoffe sind z.B. Tenside mit
15 kationischen oder kationisierbaren Gruppen, insbesondere kationische Tenside, betainische oder amphotere Tenside; Polymere mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, insbesondere kationische, betainische oder amphotere Polymere; Silikonverbindungen mit kationischen oder kationisierbaren
20 Gruppen, insbesondere diquaternäre oder polyquaternäre Siloxane oder Amodimethicone; kationisch derivatisierte Proteine; kationisch derivatisierte Proteinhydrolysate oder Betain.

- Üblicherweise können dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel weitere bekannte kosmetische Zusatzstoffe beigelegt
25 werden, z.B. nichtfestigende, nichtionische Polymere wie Polyethylenglykole, nichtfestigende, anionische und natürliche Polymere sowie deren Mischungen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.%. Auch Parfümöle und
30 Duftstoffe in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Trübungsmittel wie Ethylenglykoldistearat in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Netzmittel oder Emulgatoren, insbesondere anionische oder nichtionische Tenside wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte Fettalkohole,

Fettsäurealkanolamide wie die Ester der hydrierten Rizinusölfettsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.%, außerdem Feuchthaltemittel, Anfärbestoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien und Konservierungsstoffe in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%.
5

Figur 1 zeigt schematisch ein mögliches Verfahren zur Herstellung einer abrufbaren permanenten Frisurenform. Eine Haarsträhne wird auf einen Wickelkörper gewickelt und mit einer erfindungsgemäßen, ein vernetzbares Macromer enthaltenden Lösung besprüht. Durch Bestrahlung mit einer geeigneten Energiequelle, z.B. einer UV-Lampe wird die gewünschte permanente Form fixiert. Zum Schluß wird der Wickelkörper entfernt.
10

Figur 2 zeigt die Deformation einer permanenten Frisurenform und Wiederherstellung der permanenten Form aus der temporären Form. Die Haarlocke in der permanenten Form hat die Länge l_0 . Die Locke in der deformierten Form hat die Länge l_1 . Die Locke in der wiederhergestellten Form hat die Länge l_2 . Der Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach: $\text{Recovery} = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$.
15
20

Als Maß zur Beurteilung der Formgedächtniseigenschaften einer Zusammensetzung kann der Memory-Faktor dienen, in welchem sowohl die Umformbarkeit einer permanenten Frisurenform in eine temporäre Form (Formfaktor) als auch die Rückstellung der permanenten Form aus der temporären Form (Rückstellfaktor, Wiederherstellungsgrad) berücksichtigt werden. Wird von einer glatten Strähne ausgegangen, auf die eine Lockenform als permanente Form aufgeprägt wird und auf die anschließend eine zweite, glatte Form als temporäre Form aufgeprägt wird, so kann der Formfaktor bestimmt werden nach folgenden Kriterien:
25
30

Grad der Glättung	Formfaktor
-------------------	------------

Durchgehend stark wellig	0
Schwach wellig von Ansatz bis Spitze	1
Haaransatz glatt, Spitze als Locke	2
Haaransatz glatt, Krümmung in der Spitze	3
Durchgehend glatt von Ansatz bis Spitze	4

Der Rückstellfaktor kann bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Rückstellung der permanenten Form	Rückstellfaktor
0%	0
30%	1
40%	2
50%	3
60%	4
75%	5
100%	6

- 5 Der Memory-Faktor M ergibt sich aus dem jeweiligen Formfaktor f, dem maximalen Formfaktor F=4, dem jeweiligen Rückstellfaktor r und dem maximalen Rückstellfaktor R=6 gemäß

$$M = (f/F) * (r/R) * 100$$

- Der Memoryfaktor soll idealerweise nicht unter 25 liegen,
10 bevorzugt zwischen 25 und 33,3, besonders bevorzugt zwischen 37 und 100.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

15 Beispiele

Beispiele 1-12

Es werden Zusammensetzungen gemäß Tabelle 1 hergestellt (Mengenangaben in g).

20 Tabelle 1

	1	2	3	4	5	6
PEG-8k-DMA ¹⁾	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85
Dimerdiol ²⁾	0,15	-	-	-	-	-
Dimerdiololigoether ³⁾	-	0,15	-	-	-	-
Oligoesterdiol ⁴⁾ (M _n = 1000-3000)	-	-	0,15	-	-	-
Dimerdiol-DMA ⁵⁾	-	-	-	0,15	-	-
Dimerdiololigoether-DMA ⁶⁾	-	-	-	-	0,15	-
Oligoesterdiol-DMA ⁷⁾ (M _n = 1000-3000)					-	0,15
Ethanol/Wasser/Aceton 45:45:10	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Memory Faktor	44	45	43	45	44	43

¹⁾ Polyethylenglykol mit Molekulargewicht 8000, endständig mit Methacrylsäure verestert

²⁾ α,ω -C36-Diol (Cognis)

³⁾ Oligomer von Dimerdiol²⁾ (Cognis)

5 ⁴⁾ synthetisches Oligoesterdiol aus Dicarbonsäuren und Diolen auf Fettbasis

⁵⁾ Wie ²⁾, endständig mit Methacrylsäure verestert

⁶⁾ Wie ³⁾, endständig mit Methacrylsäure verestert

⁷⁾ Wie ⁴⁾, endständig mit Methacrylsäure verestert

10

	7	8	9	10	11	12
PEG-8k-DMA ¹⁾	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,7
Dimersäure ⁸⁾	0,15	-	-	-	-	-
PMS-divinylether ⁹⁾	-	0,15	-	-	-	-
Rizinusöl	-	-	0,15	-	-	-
Ceraphyl® RMT ¹⁰⁾	-	-	-	0,15	-	-
SilCare ® 41M65 ¹¹⁾	-	-	-	-	0,15	-
Glycerinmonostearat					-	0,3
Ethanol/Wasser/Aceton	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100

45:45:10						
Memory Faktor	40	35	35	37	40	38

- 8) α,ω -C36-Dicarbonsäure (Cognis)
 9) ein Produkt der Firma Aldrich
 10) Castoryl Maleate, ein Produkt der Firma ISP
 11) Stearyl Dimethicone, ein Propdukt der Firma Clariant

5

Der Memoryfaktor M wird nach der oben beschriebenen Methode bestimmt.

- 10 Zur Herstellung der permanenten Form wird eine mit Wasser befeuchtete Strähne einer Länge von 20 cm auf einen Haarwickler aufgedreht und die Polymerlösung auftragen (20-30 mg Polymer/g Haar). Die behandelte Strähne wird 30 Minuten bei 70 °C unter UV-Licht fixiert. Nach Abkühlung auf etwa 25°C wird der Haarwickler entfernt. Die gelockte Strähne (aufgeprägte permanente Form) hatte
 15 eine Länge von etwa 4,5 cm. Zur Herstellung der temporären Form (z.B. glatt) wird die gewellte Strähne auf ca. 55°C erwärmt, auf ihre ursprüngliche, volle Länge gestreckt (20 cm) und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Wiederherstellung der permanenten
 20 Form wird die glatte Strähne auf ca. 55°C erwärmt. Die Strähne zog sich bei dieser Temperatur spontan zusammen zur permanenten Form (gelockt). Zur erneuten Herstellung der permanenten Form (z.B. glatt) wird die gewellte Strähne noch einmal auf 55 °C erwärmt, auf ihre volle Länge (20 cm) gestreckt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

25

Beispiele mit vernetzbaren Macromeren

- In den nachfolgenden Haarbehandlungsmitteln werden die folgenden, zu Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromere eingesetzt. Die Herstellung der Makromere erfolgt analog wie in der WO 99/42147
 30 beschrieben.

- M1 PEG(4k)-DMA, Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von ca. 4000, zweifach mit Methacrylsäure verestert
 M2 PEG(8k)-DMA, Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von ca. 8000, zweifach mit Methacrylsäure verestert

- M3 PEG(10k)-DMA, Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von ca. 10000, zweifach mit Methacrylsäure verestert
- M4 PLGA(7k)-DMA, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat mit Molekulargewicht von ca. 7000
- 5 M5 PCL(10k)-DMA, Poly(ϵ -caprolacton)-dimethacrylat mit Molekulargewicht von ca. 10000

Die Anwendung der folgenden Haarbehandlungsmittel erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben mit ähnlichen Ergebnissen.

10

Beispiel 13: Non-Aerosol Sprühlotion

- 5,0 g Macromer M1
- 0,5 g PVP/VA Copolymer
- 0,5 g Luviquat® FC 550 ³⁾
- 0,5 g Tetraethoxylaurylether
- 1 g Dimethylpolysiloxan (Wacker-Belsil® DM 500)
- 0,5 g Polysorbate 40
- Ad 100 g Ethanol
- ³⁾ 40 %ige Lösung von Methylvinylimidazoliumchlorid/ Vinylpyrrolidon Copolymer (Polyquaternium-16) in Wasser

- 15 Die Lotion wird mittels einer handelsüblichen Sprühpumpe direkt auf das trockene oder feuchte Haar gesprüht.

Beispiel 14: Flüssigfestiger mit Gedächtniswirkung

- 6,0 g Macromer M2
- 20 5,0 g Cyclo-octamethyltetrasiloxan
- 5,0 g Vinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymer
- 2,0 g Dihydroxy-polydimethylsiloxan, 12%ig in Cyclodimethylsiloxan (Abil® OSW 12 der Firma Goldschmidt/Deutschland)
- 25 ad 100 g Pentan

Beispiel 15: Haarwachs mit Gedächtniseffekt

	7 g	Macromer M3
	6 g	Ethanol
	4 g	Cetylalcohol
	4 g	Petrolatum
5	3 g	Ceresin
	3 g	Carnaubawachs
	2 g	Ceteareth-25
	2 g	Polyvinylpyrrolidon
	1,5 g	Mineralöl
10	1,5 g	Dicaprylylmaleat
	0,5 g	Carbomer
	0,4 g	Aminomethylpropanol
	ad 100 g	Wasser
15	Beispiel 16: Haarfluid mit Gedächtniseffekt	
	3 g	Macromer M4
	0,6 g	Behenyltrimethylammoniumchlorid
	0,5 g	Sonnenblumenöl
	0,5 g	Dimethylpolysiloxan (Wacker-Belsil® DM 1000)
20	0,5 g	Abil Quat® 3272 (Quaternium-80)
	0,5 g	Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride
	0,5 g	Panthenol
	0,4 g	Cetearylalkohol
	0,2 g	Bienenwachs
25	0,1 g	Cetylalkohol
	0,1 g	PEG-20 Stearat
	q.s.	Konservierungsmittel, Duftstoffe
	ad 100 g	Wasser
30	Beispiel 17: Aerosol-Schaum mit Gedächtniseffekt	
	4 g	Macromer M5
	1 g	Dow Corning DC 1401 Fluid (Dimethiconol/Cyclomethicone 13/87)
	1 g	Glucose

	0,6 g	Polyvinylpyrrolidon
	0,8 g	Abil Quat® 3272 (Quaternium-80)
	0,2 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
	0,2 g	Polyquaternium-11
5	0,2 g	Silica
	0,1 g	Laureth-2
	ad 100 g	Wasser

Die Zusammensetzung wird mit 5 Gew.% Propan/Butan in einer druckfesten Aerosolverpackung mit Schaumkopf abgefüllt.

10

In den Beispielen 14 bis 17 kann das jeweils eingesetzte Macromer ganz oder zum Teil gegen eines der anderen Macromere M1 bis M5 ausgetauscht werden mit ähnlichen Ergebnissen.

15

Beispiele mit thermoplastischem Formgedächtnispolymerer

Die in den folgenden kosmetischen Mitteln eingesetzten Formgedächtnispolymere werden hergestellt aus je zwei verschiedenen Makrodiolen und Trimethylhexan-1,6-diisocyanat analog Beispiel 1 der WO 99/42147.

20

Makrodiol	P1	P2	P3	P4
PDX 1500 [Gew. %]	48			
PLGA 2000 [Gew. %]	52			
PCL 4000 [Gew. %]		60		
PCL 10000 [Gew. %]			50	60
PDL 2000 [Gew. %]		40		
PDL 3000 [Gew. %]			50	40
M _w Copolymer [g/mol]	79100	150000	130000	115000
T _{trans} [°C]	34	48	55	55
T' _{trans} [°C]	85	89	87	87

Makrodiol	P5	P6	P7	P8
PCL 10000 [Gew.%]	78	59	40	20
PDL 10000 [Gew.%]	22	41	60	80
M _w Copolymer [g/mol]	208000	357000	282000	300100
T _{trans} [°C]	55	54	55	54
T' _{trans} [°C]	91	91	93	94

Die Abkürzungen der Makrodiole bedeuten:

PDX: Poly(para-dioxanon)

PLGA: Poly(L-lactid-co-glycolid)

5 PCL: Poly(ϵ -caprolacton)

PDL: Poly(pentadecalacton)

Die Zahlenangaben bei den Bezeichnungen der Makrodiole stehen jeweils für das ungefähre Molekulargewicht der Makrodiole (± 100).

- 10 Die folgenden Haarbehandlungsmittel werden wie folgt angewendet:
Auf das Haar wird eine je nach Haarlänge ausreichende Menge des Mittels aufgebracht. Das Haar wird in die gewünschte Form gebracht, z.B. auf Wickler gewickelt oder gestreckt und getrocknet. Anschließend wird auf ca. 70°C erwärmt. Nach Abkühlung
- 15 auf Raumtemperatur (etwa 25°C) werden die Wickler entfernt.
Zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform (temporäre Form) wird die erste Frisurenform auf ca. 55°C erwärmt, in eine zweite Frisurenform gebracht und auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei erneuter Erwärmung auf ca. 55°C bildet sich die erste Frisurenform
- 20 spontan zurück.

Beispiel 18: Haarcreme mit Formgedächtniswirkung

5 g	Polymer P1
0,5 g	Cyclooctamethyltetrasiloxan
2 g	Acrylat/Alkylacrylat Copolymer (Pemulen® TR1)
1 g	Abil® OSW 13 (Dimethiconol, 13%ig in Cyclomethicone)

5 g Wasser
Ad 100 g Isopropanol

Beispiel 19: Aerosol-Schaum mit Gedächtniseffekt

6 g Polymer P2
1 g Dow Corning DC 1401 Fluid
5 (Dimethiconol/Cyclomethicone 13/87)
0,2 g Polyvinylpyrrolidon
0,8 g Abil Quat® 3272 (Quaternium-80)
0,3 g Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,2 g Polyquaternium-11
10 0,2 g Panthenol
0,1 g Jojobaöl, Orangenschalenwachs, Apfelschalenwachs
ad 100 g Wasser

Die Zusammensetzung wird mit 5 Gew.-% Propan/Butan in einer druckfesten Aerosolverpackung mit Schaumkopf abgefüllt.

15

Beispiel 20: Flüssigfarbfixierer mit Gedächtniswirkung

4,0 g Polymer P7
20 2,0 g Cyclo-octamethyltetrasiloxan
0,5 g Dimethiconol (Silicone Fluid F 212 der Firma Wacker/Deutschland)
0,07 g 1-Amino-4-(2;3-dihydroxypropyl)amino-5-chlor-2-nitrobenzol
25 0,05 g Basic Brown 17 (C.I. 12251)
0,0023 g Basic Violett 14 (C.I. 42595)
0,01 g Basic Blue 7 (C.I. 42595)
20,0 g Pentan
ad 100 g Propanol

30

Beispiel 21: Haarspray mit Gedächtniswirkung

5,0 g Polymer P8

	0,5	g	Cyclo-octamethyltetrasiloxan
	0,5	g	Dimethiconol (Silicone Fluid F 212 der Firma Wacker/Deutschland)
	5,0	g	Vinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymer
5	35	g	Propan/Butan
	ad 100	g	Pentan

Beispiel 22: Haarwachs mit Gedächtniseffekt

	8	g	Polymer P3
10	5	g	Glycerylstearat
	4	g	Cocamide MEA
	3	g	Ceresin
	3	g	Isopropylmyristat
	3	g	Triceteareth-4 Phosphat
15	2	g	Laureth-4
	1	g	Ceteareth-25
	0,5	g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
	0,5	g	Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymer
	ad 100	g	Wasser

20 In den Beispielen 18 bis 22 kann das jeweils eingesetzte Formgedächtnispolymer ganz oder zum Teil gegen eines der anderen Polymere P1 bis P8 ausgetauscht werden mit ähnlichen Ergebnissen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine Wirkstoffzusammensetzung auf das Haar aufgebracht wird,
wobei die Wirkstoffzusammensetzung

5 (A) mindestens einen ersten Wirkstoff oder ersten Wirkstoffkomplex enthält, die ausgewählt sind bzw. gebildet werden aus Stoffen, welche alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage sind, nach Aufbringung auf
10 Haaren und nach Durchführung der im folgenden beschriebenen Behandlung den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt zu verleihen, und wobei die Wirkstoffzusammensetzung

- (B) mindestens einen zweiten Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus hydrophoben Stoffen mit einer
15 Wasserlöslichkeit von ≤ 5 Gew.% bei 20°C;
- vorher, gleichzeitig oder nach dem Aufbringen der Wirkstoffzusammensetzung das Haar in eine bestimmte Form (permanente Gedächtnisform) gebracht wird und
- anschließend die Gedächtnisform durch Induzierung einer
20 chemischen oder physikalischen Veränderung der aufgetragenen Wirkstoffe fixiert wird;

wobei nach einer gewollten oder ungewollten Deformation der Gedächtnisform die ursprüngliche Gedächtnisform durch eine physikalische Stimulation im wesentlichen wiederherstellbar
25 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Wirkstoffzusammensetzung mindestens zwei Wirkstoffe
30 enthalten sind, die einzeln keine oder nur schwache Formgedächtniseigenschaften aufweisen und die bei gemeinsamer Anwendung gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1 Haaren einen synergistisch gesteigerten Formgedächtniseffekt verleihen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei
- der erste Wirkstoff ein vernetzbares Makromer ist, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, wobei das Makromer
- 5 a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
- b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind,
- die Gedächtnisform durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymers fixiert wird,
- 10 und
- wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} aufweist.
- 15 4. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- eine durch ein Verfahren nach Anspruch 3 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt wird,
 - das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird
- 20 und
- die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch
- 25 gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel
- $$A1-(X)_n-A2$$
- wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und $-(X)_n-$ für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus mit mindestens zwei Acrylat- oder Methacrylatgruppen substituier-

ten Polyestern, Oligoestern, Polyalkylenglykolen, Oligoalkylenglykolen, Polyalkylencarbonaten und Oligoalkylencarbonaten.

- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass
das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Poly(ϵ -capro-
lacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat,
Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylen-
glykol)dimethacrylat, Poly(propylenglykol)dimethacrylat,
10 PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat, Poly(ethylen-
adipat)-dimethacrylat,
Hexamethylencarbonatdimethacrylat.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
15 dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung
zusätzlich ein Makromer mit nur einer end- oder seiten-
ständigen, chemisch reaktiven Gruppe enthalten ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei
20 - der erste Wirkstoff ein Formgedächtnispolymer ist, welches
a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung
vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Über-
gangstemperatur T'_{trans} , die oberhalb Raumtemperatur
liegt, und
25 b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten
Übergangstemperatur T_{trans} , welche unterhalb von T'_{trans}
liegt, aufweist und
- die Gedächtnisform durch physikalische Vernetzung der
Formgedächtnispolymere fixiert wird.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass
die Formgebung der Haare unter Erwärmung auf eine
Temperatur von mindestens T'_{trans} erfolgt und dass die

anschließende Fixierung der Haarform durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} erfolgt.

11. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
 - 5 - eine durch ein Verfahren nach Anspruch 9 oder 10 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur zwischen T'_{trans} und T_{trans} erwärmt wird,
 - das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
 - 10 - die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert wird.

12. Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 9 programmierten Frisur
 - 15 (permanente Form) in eine neue permanente Form, wobei
 - die Frisur auf eine Temperatur oberhalb T'_{trans} erwärmt wird
 - in eine neue Form gebracht wird und
 - anschließend die neue Form durch Abkühlen auf eine
 - 20 Temperatur unterhalb T'_{trans} fixiert wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer einen
 - 25 Kristallinitätsgrad von 3 bis 80% aufweist und dass das Verhältnis der Elastizitätsmodule unterhalb und oberhalb von T_{trans} mindestens 20 beträgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer ein
 - 30 Copolyester-urethan ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer das Reaktionsprodukt aus (a) zwei verschiedenen Macrodiolen, ausgewählt aus α,ω -Dihydroxy-

polyestern, α,ω -Dihydroxy-oligoestern, α,ω -Dihydroxy-polylactonen und α,ω -Dihydroxy-oligolactonen und (b) mindestens einem Diisocyanat ist.

- 5 16. Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 1, 3, 9 oder 12 programmierten Frisur (permanente Form), wobei eine Frisur in einer temporären Form gemäß Anspruch 4 oder Anspruch 11 oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine
- 10 Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt wird.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophobe, zweite Wirkstoff ausgewählt ist aus Dimerdiol, Dimerdiololigoethern,
- 15 Oligoesterdiolen, Dimersäure, PMS-Divinylether, hydrophoben Polymeren, hydrophoben Tensiden mit HLB-Werten ≤ 7 , Silikonverbindungen, organischen Ölen, Fetten, Wachsen, Glycerylestern, Fettsäureestern, Fettalkoholestern.
- 20 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Polymer ausgewählt ist aus Polymeren, welche mindestens eine Monomerart enthalten, die ausgewählt ist aus Acrylsäurealkylestern und Methacrylsäurealkylestern, wobei die Alkylgruppen mindestens 6 C-Atome aufweisen.
- 25 19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Silikonverbindungen ausgewählt sind aus Dimethylpolysiloxanen und Dimethylsiloxan/Alkylmethylsiloxan Copolymeren, wobei die Alkylgruppen mindestens 6 C-Atome aufweisen.
- 30 20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffzusammensetzung den ersten Wirkstoff in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.% und den

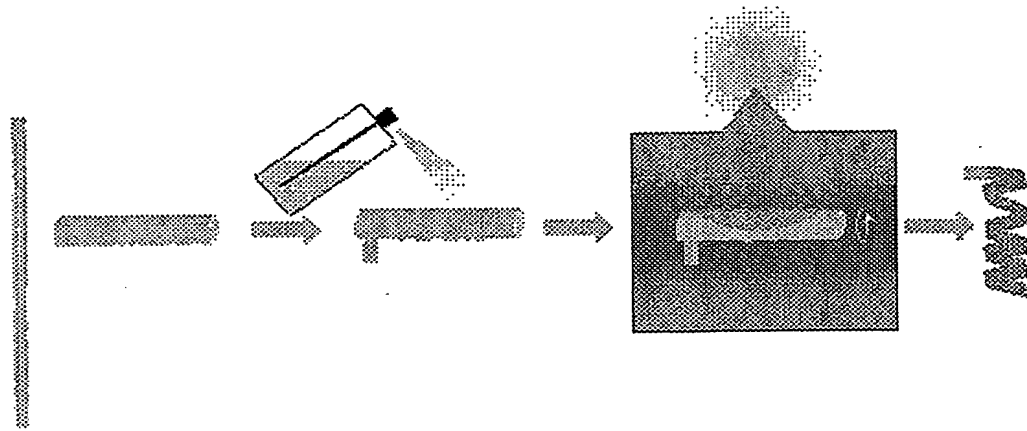
zweiten Wirkstoff in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.% enthält.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffzusammensetzung als Lösung vorliegt und Wasser und mindestens ein organisches Lösungsmittel enthält.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Lösungsmittel ausgewählt sind aus Ethanol, Isopropanol, n-Propanol und Aceton.
23. Haarkosmetische Zusammensetzung, enthaltend in einer geeigneten kosmetischen Grundlage einen Wirkstoffkomplex, wobei der Wirkstoffkomplex
- (A) mindestens einen ersten Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus Stoffen, welche alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage sind, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 20 den Haaren einen Formgedächtniseffekt zu verleihen, und
- (B) mindestens einen zweiten Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus hydrophoben Stoffen mit einer Wasserlöslichkeit von ≤ 5 Gew.% bei 20°C.
24. Zusammensetzung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Wirkstoff (A) entweder ein zu einem Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer ist, wobei das vernetzte Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} aufweist und wobei das Makromer
- a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und

- b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind;
und/oder dass der erste Wirkstoff ein Formgedächtnispolymer ist, welches
- 5 a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur T'_{trans} , die oberhalb Raumtemperatur liegt, und
- 10 b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur T_{trans} , welche unterhalb von T'_{trans} liegt, aufweist;
- und der zweite Wirkstoff (B) ausgewählt ist aus Dimerdiolen, Dimerdiololigoethern, Oligoesterdiolen, Dimerfettsäuren, PMS-Divinylether, hydrophoben Polymeren,
- 15 hydrophoben Tensiden mit HLB-Werten ≤ 7 , Silikonverbindungen, organischen Ölen, Fetten und Wachsen; wobei das Gewichtsverhältnis von (A):(B) von 1:1 bis 2,5:1 beträgt.
25. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass
- 20 das hydrophobe Polymer ausgewählt ist aus Polymeren, welche mindestens eine Monomerart enthalten, die ausgewählt ist aus Acrylsäurealkylestern und Methacrylsäurealkylestern, wobei die Alkylgruppen mindestens 6 C-Atome aufweisen.
- 25 26. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Silikonverbindungen ausgewählt sind aus Dimethylpolysiloxanen und Dimethylsiloxan/Alkylmethylsiloxan Copolymeren, wobei die Alkylgruppen mindestens 6 C-Atome aufweisen.
- 30 27. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer zu 0,01 bis 25 Gew.% und der hydrophobe Wirkstoff in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.% enthalten ist.

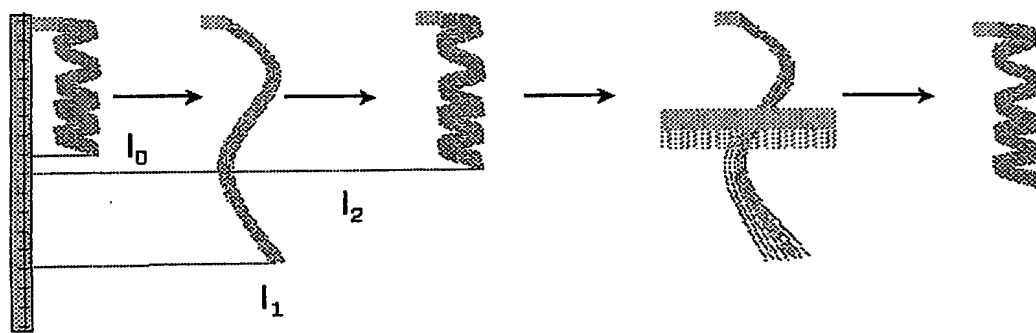
28. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 23 bis 27,
dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei
Wirkstoffe enthalten sind, die einzeln keine oder nur
5 schwache Formgedächtniseigenschaften aufweisen und bei
gemeinsamer Anwendung gemäß dem Verfahren nach
Anspruch 1 Haaren einen synergistisch gesteigerten
Formgedächtnis-Effekt verleihen.
- 10 29. Kosmetisches Mittel enthaltend eine Zusammensetzung nach
einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet,
dass es in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer
Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines
Aerosolsprays, eines Non-Aerosolsprays, eines
15 Aerosolschaums, eines Non-Aerosolschaums, einer O/W-
oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines
Haarwachses vorliegt.
- 20 30. Mittel nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass
zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines Wirk-
stoffes enthalten sind, ausgewählt aus haarpflegenden
Stoffen, haarfestigenden Stoffen und haarfärbenden
Stoffen.

Figur 1:



5

Figur 2:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 925 774 A (WELLA AG) 30 June 1999 (1999-06-30)	1-5, 8-14, 16, 20-24, 27-30
Y	page 3, paragraph 21 - paragraph 22 page 2, paragraph 5 - page 3, paragraph 14; claims; examples	1-30
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0162, no. 13 (C-0942), 20 May 1992 (1992-05-20) & JP 4 041416 A (NOEVIR CO LTD; others: 01), 12 February 1992 (1992-02-12) cited in the application abstract	1-30
	----- -/-- -----	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 2004

Date of mailing of the international search report

25/11/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Minas, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2004/007800

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH 624 692 A (OSIPOW LLOYD I ; SMALL MARVIN (US); MARRA DOROTHEA C (US); SPITZER JOS) 14 August 1981 (1981-08-14) page 5, left-hand column, line 60 - right-hand column, line 28 page 8, right-hand column, line 12; claims 4,11; examples	23-30
X	EP 1 043 011 A (GOLDWELL GMBH) 11 October 2000 (2000-10-11) paragraph '0006! page 7, paragraph 47; claims; examples	1,2,5,6, 8,17,18, 23,27-30
P,X	WO 03/084489 A (BURGHAUS JOHANNES ; MNEMOSCIENCE GMBH (DE); KRAUSE THOMAS (DE); LANG G) 16 October 2003 (2003-10-16) claims; examples the whole document	1-30
P,X	EP 1 419 759 A (ROHM & HAAS) 19 May 2004 (2004-05-19) page 1, paragraph 2 - paragraph 7; claims	1-30
A	WO 99/42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26 August 1999 (1999-08-26) cited in the application the whole document page 8, right-hand column, line 12; claims 4,11; examples	1-30
A	WO 99/42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ; LANGER ROBERT S (US)) 26 August 1999 (1999-08-26) the whole document	1-30
A	LENDLEIN A ET AL: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 114, no. 12, 17 June 2002 (2002-06-17), pages 2138-2162, XP002251533 ISSN: 0044-8249 the whole document	1-20
A	LENDLEIN A ET AL: "AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties" PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF USA, NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE. WASHINGTON, US, vol. 98, no. 3, January 2001 (2001-01), pages 842-847, XP002251532 ISSN: 0027-8424 the whole document	1-30
	----- -/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007800

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 6 160 084 A (GRABLOWITZ HANS ET AL) 12 December 2000 (2000-12-12) the whole document</p> <p>-----</p>	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007800

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0925774	A	30-06-1999	DE 19754270 A1 EP 0925774 A2	24-06-1999 30-06-1999
JP 4041416	A	12-02-1992	NONE	
CH 624692	A	14-08-1981	DE 2109522 A1 US 3912665 A AR 201906 A1 AU 467903 B2 AU 4472172 A AU 6426274 A BE 809851 A1 BE 786722 A1 CA 975500 A1 CA 995850 A1 CA 995397 A1 CH 624692 A5 DE 2236787 A1 DE 2401711 A1 FR 2147246 A1 FR 2213950 A1 GB 1431512 A GB 1306508 A GB 1384267 A JP 1156988 C JP 49105833 A JP 57049576 B MX 2970 E NL 7210468 A NL 7400657 A SE 405480 B US 3912666 A ZA 7204890 A ZA 7309713 A IE 38765 B1 IT 1008134 B	07-09-1972 14-10-1975 30-04-1975 18-12-1975 24-01-1974 10-07-1975 17-07-1974 26-01-1973 30-09-1975 24-08-1976 17-08-1976 14-08-1981 08-02-1973 25-07-1974 09-03-1973 09-08-1974 07-04-1976 14-02-1973 19-02-1975 15-07-1983 07-10-1974 22-10-1982 11-01-1980 30-01-1973 19-07-1974 11-12-1978 14-10-1975 25-04-1973 30-04-1975 24-05-1978 10-11-1976
EP 1043011	A	11-10-2000	DE 19916027 A1 AT 269048 T DE 50006785 D1 EP 1043011 A1	19-10-2000 15-07-2004 22-07-2004 11-10-2000
WO 03084489	A	16-10-2003	DE 10215858 A1 DE 10228120 A1 BR 0304410 A BR 0304411 A WO 03084489 A1 WO 03084490 A1 WO 03084491 A1	18-03-2004 22-01-2004 27-07-2004 27-07-2004 16-10-2003 16-10-2003 16-10-2003
EP 1419759	A	19-05-2004	BR 0304859 A EP 1419759 A2 JP 2004168776 A US 2004096474 A1	31-08-2004 19-05-2004 17-06-2004 20-05-2004
WO 9942147	A	26-08-1999	AT 266434 T AU 751861 B2 AU 2784599 A	15-05-2004 29-08-2002 06-09-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007800

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9942147	A	BR 9907968 A	17-10-2000
		CA 2316190 A1	26-08-1999
		DE 69917224 D1	17-06-2004
		DE 69917224 T2	09-09-2004
		EP 1056487 A1	06-12-2000
		HU 0100466 A2	28-06-2001
		JP 2002503524 T	05-02-2002
		PL 342899 A1	16-07-2001
		RU 2215542 C2	10-11-2003
		TR 200002450 T2	22-01-2001
		WO 9942147 A1	26-08-1999
		US 6160084 A	12-12-2000
WO 9942528	A	AU 758800 B2	27-03-2003
	26-08-1999	AU 3308499 A	06-09-1999
		BR 9908339 A	02-10-2001
		CA 2316945 A1	26-08-1999
		EP 1062278 A2	27-12-2000
		HU 0102138 A2	28-09-2001
		JP 2002504585 T	12-02-2002
		PL 342996 A1	16-07-2001
		TR 200002451 T2	21-03-2001
		WO 9942528 A2	26-08-1999
		US 2003055198 A1	20-03-2003
		US 6388043 B1	14-05-2002
US 6160084	A	AT 266434 T	15-05-2004
	12-12-2000	AU 751861 B2	29-08-2002
		AU 2784599 A	06-09-1999
		BR 9907968 A	17-10-2000
		CA 2316190 A1	26-08-1999
		DE 69917224 D1	17-06-2004
		DE 69917224 T2	09-09-2004
		EP 1056487 A1	06-12-2000
		HU 0100466 A2	28-06-2001
		JP 2002503524 T	05-02-2002
		PL 342899 A1	16-07-2001
		RU 2215542 C2	10-11-2003
		TR 200002450 T2	22-01-2001
		WO 9942147 A1	26-08-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007800

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/11

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 925 774 A (WELLA AG) 30. Juni 1999 (1999-06-30)	1-5, 8-14, 16, 20-24, 27-30
Y	Seite 3, Absatz 21 - Absatz 22 Seite 2, Absatz 5 - Seite 3, Absatz 14; Ansprüche; Beispiele	1-30
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0162, Nr. 13 (C-0942), 20. Mai 1992 (1992-05-20) & JP 4 041416 A (NOEVIR CO LTD; others: 01), 12. Februar 1992 (1992-02-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-30

--/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Minas, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CH 624 692 A (OSIPOW LLOYD I ; SMALL MARVIN (US); MARRA DOROTHEA C (US); SPITZER JOS) 14. August 1981 (1981-08-14) Seite 5, linke Spalte, Zeile 60 - rechte Spalte, Zeile 28 Seite 8, rechte Spalte, Zeile 12; Ansprüche 4,11; Beispiele	23-30
X	EP 1 043 011 A (GOLDWELL GMBH) 11. Oktober 2000 (2000-10-11) Absatz '0006! Seite 7, Absatz 47; Ansprüche; Beispiele	1,2,5,6, 8,17,18, 23,27-30
P,X	WO 03/084489 A (BURGHAUS JOHANNES ; MNEMOSCIENCE GMBH (DE); KRAUSE THOMAS (DE); LANG G) 16. Oktober 2003 (2003-10-16) Ansprüche; Beispiele das ganze Dokument	1-30
P,X	EP 1 419 759 A (ROHM & HAAS) 19. Mai 2004 (2004-05-19) Seite 1, Absatz 2 - Absatz 7; Ansprüche	1-30
A	WO 99/42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26. August 1999 (1999-08-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument Seite 8, rechte Spalte, Zeile 12; Ansprüche 4,11; Beispiele	1-30
A	WO 99/42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ; LANGER ROBERT S (US)) 26. August 1999 (1999-08-26) das ganze Dokument	1-30
A	LENDLEIN A ET AL: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, Bd. 114, Nr. 12, 17. Juni 2002 (2002-06-17), Seiten 2138-2162, XP002251533 ISSN: 0044-8249 das ganze Dokument	1-20
	----- -/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	LENDLEIN A ET AL: "AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties" PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF USA, NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE. WASHINGTON, US, Bd. 98, Nr. 3, Januar 2001 (2001-01), Seiten 842-847, XP002251532 ISSN: 0027-8424 das ganze Dokument	1-30
A	US 6 160 084 A (GRABLOWITZ HANS ET AL) 12. Dezember 2000 (2000-12-12) das ganze Dokument	1-30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007800

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0925774	A	30-06-1999	DE	19754270 A1	24-06-1999
			EP	0925774 A2	30-06-1999
JP 4041416	A	12-02-1992	KEINE		
CH 624692	A	14-08-1981	DE	2109522 A1	07-09-1972
			US	3912665 A	14-10-1975
			AR	201906 A1	30-04-1975
			AU	467903 B2	18-12-1975
			AU	4472172 A	24-01-1974
			AU	6426274 A	10-07-1975
			BE	809851 A1	17-07-1974
			BE	786722 A1	26-01-1973
			CA	975500 A1	30-09-1975
			CA	995850 A1	24-08-1976
			CA	995397 A1	17-08-1976
			CH	624692 A5	14-08-1981
			DE	2236787 A1	08-02-1973
			DE	2401711 A1	25-07-1974
			FR	2147246 A1	09-03-1973
			FR	2213950 A1	09-08-1974
			GB	1431512 A	07-04-1976
			GB	1306508 A	14-02-1973
			GB	1384267 A	19-02-1975
			JP	1156988 C	15-07-1983
			JP	49105833 A	07-10-1974
			JP	57049576 B	22-10-1982
			MX	2970 E	11-01-1980
			NL	7210468 A	30-01-1973
			NL	7400657 A	19-07-1974
			SE	405480 B	11-12-1978
			US	3912666 A	14-10-1975
			ZA	7204890 A	25-04-1973
			ZA	7309713 A	30-04-1975
			IE	38765 B1	24-05-1978
			IT	1008134 B	10-11-1976
EP 1043011	A	11-10-2000	DE	19916027 A1	19-10-2000
			AT	269048 T	15-07-2004
			DE	50006785 D1	22-07-2004
			EP	1043011 A1	11-10-2000
WO 03084489	A	16-10-2003	DE	10215858 A1	18-03-2004
			DE	10228120 A1	22-01-2004
			BR	0304410 A	27-07-2004
			BR	0304411 A	27-07-2004
			WO	03084489 A1	16-10-2003
			WO	03084490 A1	16-10-2003
			WO	03084491 A1	16-10-2003
EP 1419759	A	19-05-2004	BR	0304859 A	31-08-2004
			EP	1419759 A2	19-05-2004
			JP	2004168776 A	17-06-2004
			US	2004096474 A1	20-05-2004
WO 9942147	A	26-08-1999	AT	266434 T	15-05-2004
			AU	751861 B2	29-08-2002
			AU	2784599 A	06-09-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007800

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9942147 A		BR 9907968 A	17-10-2000
		CA 2316190 A1	26-08-1999
		DE 69917224 D1	17-06-2004
		DE 69917224 T2	09-09-2004
		EP 1056487 A1	06-12-2000
		HU 0100466 A2	28-06-2001
		JP 2002503524 T	05-02-2002
		PL 342899 A1	16-07-2001
		RU 2215542 C2	10-11-2003
		TR 200002450 T2	22-01-2001
		WO 9942147 A1	26-08-1999
		US 6160084 A	12-12-2000
WO 9942528 A	26-08-1999	AU 758800 B2	27-03-2003
		AU 3308499 A	06-09-1999
		BR 9908339 A	02-10-2001
		CA 2316945 A1	26-08-1999
		EP 1062278 A2	27-12-2000
		HU 0102138 A2	28-09-2001
		JP 2002504585 T	12-02-2002
		PL 342996 A1	16-07-2001
		TR 200002451 T2	21-03-2001
		WO 9942528 A2	26-08-1999
		US 2003055198 A1	20-03-2003
		US 6388043 B1	14-05-2002
US 6160084 A	12-12-2000	AT 266434 T	15-05-2004
		AU 751861 B2	29-08-2002
		AU 2784599 A	06-09-1999
		BR 9907968 A	17-10-2000
		CA 2316190 A1	26-08-1999
		DE 69917224 D1	17-06-2004
		DE 69917224 T2	09-09-2004
		EP 1056487 A1	06-12-2000
		HU 0100466 A2	28-06-2001
		JP 2002503524 T	05-02-2002
		PL 342899 A1	16-07-2001
		RU 2215542 C2	10-11-2003
		TR 200002450 T2	22-01-2001
		WO 9942147 A1	26-08-1999